

PATENT C

WO 99/08335
PCT/JP98/03578

PCT

ATY

INTERNATIONAL BUREAU
Min.
Tokyo
JAPON

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 18 February 1999 (18.02.99)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference SK98PCT54		International filing date (day/month/year) 11 August 1998 (11.08.98)	Priority date (day/month/year) 11 August 1997 (11.08.97)
International application No. PCT/JP98/03578			
Applicant SONY CORPORATION et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
CN,EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 18 February 1999 (18.02.99) under No. WO 99/08335

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No (41-22) 740 14 35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

11.8.98

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum)

SK 9 8 P C T 5 4

Box No. I TITLE OF INVENTION
NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

SONY CORPORATION

7-35, Kitashinagawa 6-chome, Shinagawa-ku, TOKYO
141-0001 JAPAN

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (i.e. country) of nationality: JAPAN

State (i.e. country) of residence: JAPAN

This person is applicant
for the purposes of:

☐ all designated
States

☒ all designated States except
the United States of America

☐ the United States
of America only

☐ the States indicated in
the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

TSUJIMOTO Hisashi

c/o SONY CORPORATION, 7-35, Kitashinagawa 6-chome,
Shinagawa-ku, TOKYO 141-0001 JAPAN

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box
is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality: JAPAN

State (i.e. country) of residence: JAPAN

This person is applicant
for the purposes of:

☐ all designated
States

☐ all designated States except
the United States of America

☒ the United States
of America only

☐ the States indicated in
the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

(6773) KOIKE Akira

(8633) TAMURA Eiichi

(9667) IGA Seiji

No.11 Mori Bldg., 6-4, Toranomom 2-chome, Minato-ku,
TOKYO 105-0001 JAPAN

Telephone No.

03(3508) 8266

Facsimile No.

03(3508) 0439

Teleprinter No.

2223384J

☐ Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANTS AND/OR (FURTHER) INVENTORS

If none of the following sub-boxes is used, this sheet is not to be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Y A M A H I R A T a k a y u k i

c/o SONY ENERGYTEC INC., 1-1, Aza-Shimosugishita,
Takakura, Hiwada-cho, Koriyama-shi,
FUKUSHIMA-ken 963-0531 JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality: J A P A N

State (i.e. country) of residence: J A P A N

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Y A M A M O T O Y o s h i k a t s u

c/o SONY ENERGYTEC INC., 1-1, Aza-Shimosugishita,
Takakura, Hiwada-cho, Koriyama-shi,
FUKUSHIMA-ken 963-0531 JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality: J A P A N

State (i.e. country) of residence: J A P A N

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ AP ARIPO Patent: GH Ghana, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |
| <input type="checkbox"/> LS Lesotho | |
| <input type="checkbox"/> LT Lithuania | |
| <input type="checkbox"/> LU Luxembourg | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except the designation(s) of _____

The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

THIS PAGE BLANK (USPTO,

Box No. VI PRIORITY CLAIM

Further priority claims are indicated in the Supplemental Box ☐

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Country (in which, or for which, the application was filed)	Filing Date (day/month/year)	Application No.	Office of filing (only for regional or international application)
item (1) J A P A N	1 1 . 0 8 . 9 7	Patent Application 9 - 2 1 6 4 6 8	
item (2) J A P A N	2 6 . 1 2 . 9 7	Patent Application 9 - 3 6 1 0 6 0	
item (3)			

Mark the following check-box if the certified copy of the earlier application is to be issued by the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office (a fee may be required):

☒ The receiving Office is hereby requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s): (1) , (2)

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used): ISA / J P

Earlier search Fill in where a search (international, international-type or other) by the International Searching Authority has already been carried out or requested and the Authority is now requested to base the international search, to the extent possible, on the results of that earlier search. Identify such search or request either by reference to the relevant application (or the translation thereof) or by reference to the search request:

Country (or regional Office): Date (day/month/year): Number:

Box No. VIII CHECK LIST

This international application contains the following number of sheets:

1. request : 4 sheets
 2. description : 21 sheets
 3. claims : 2 sheets
 4. abstract : 1 sheets
 5. drawings : 1 sheets

Total : 29 sheets

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

1. ☒ separate signed power of attorney
 2. ☐ copy of general power of attorney
 3. ☐ statement explaining lack of signature
 4. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):
 5. ☐ fee calculation sheet
 6. ☐ separate indications concerning deposited microorganisms
 7. ☐ nucleotide and/or amino acid sequence listing (diskette)
 8. ☒ other (specify): Request for Transmittal of Priority Document

Figure No. 1 of the drawings (if any) should accompany the abstract when it is published.

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

K O I K E A k i r a

T A M U R A E i i c h i

I G A S e i j i

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority specified by the applicant: ISA / J P	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SK 9 8 P C T 5 4	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 8 / 0 3 5 7 8	国際出願日 (日.月.年) 1 1 . 0 8 . 9 8	優先日 (日.月.年) 1 1 . 0 8 . 9 7
出願人 (氏名又は名称) ソニー株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

2. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び／又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (P C T 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする、☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03578

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ H01M 4/62, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ H01M 4/62, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 54-103513, A (松下電器産業株式会社), 15. 8月. 1979 (15. 08. 79), (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 4-342966, A (東芝電池株式会社), 30. 11 月. 1992 (30. 11. 92), (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 7-105935, A (松下電器産業株式会社), 21. 4 月. 1995 (21. 04. 95), (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 7-335221, A (東芝電池株式会社), 22. 12 月. 1995 (22. 12. 95), (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 11. 98

国際調査報告の発送日

10.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

種 村 慈 樹

4K

7624

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の
カテゴリー*

引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示

関連する
請求の範囲の番号

A

JP, 8-250122, A (日本合成ゴム株式会社), 27. 9
月. 1996 (27. 09. 96), (ファミリーなし)


1-11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Patent Number: ☐ EP0932212, A4
Publication date: 1999-07-28
Inventor(s): TSUJIMOTO HISASHI (JP); YAMAHIRA TAKAYUKI (JP); YAMAMOTO YOSHIKATSU (JP)
Applicant(s): SONY CORP (JP)
Requested Patent: ☐ WO9908335
Application Number: EP19980936743 19980811
Priority Number(s): WO1998JP03578 19980811; JP19970216468 19970811; JP19970361060 19971226
IPC Classification: H01M4/62; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents: TW382829
Cited Documents: US5595841; JP6215761; JP9213337; JP2135665

Abstract

A nonaqueous electrolyte secondary battery is manufactured which contains a binder for powder in a negative electrode thereof, the binder being a mix of fluorine polymer and aromatic vinyl-conjugate diene polymer. The weight mixture ratio of fluorine polymer and the aromatic vinyl-conjugate diene polymer is such that fluorine polymer is not less than one time nor more than 99 times the aromatic vinyl-conjugate diene polymer. The ratio of binder for powder with respect to the negative electrode is not less than 2 wt% nor more than 15 wt%. It is preferable that the binder for powder contains cellulose derivative as a viscosity bodying agent. 

Data supplied from the esp@cenet database - 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) 国際特許分類6
H01M 4/62, 10/40

A1

(11) 国際公開番号

WO99/08335

(43) 国際公開日

1999年2月18日(18.02.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP98/03578

(22) 国際出願日

1998年8月11日(11.08.98)

(30) 優先権データ

特願平9/216468

1997年8月11日(11.08.97)

特願平9/361060

1997年12月26日(26.12.97)

JP

JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP]

〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者 ; および

(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)

辻本 尚(TSUJIMOTO, Hisashi)[JP/JP]

〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号

ソニー株式会社内 Tokyo, (JP)

山平隆幸(YAMAHIRA, Takayuki)[JP/JP]

山本佳克(YAMAMOTO, Yoshikatsu)[JP/JP]

〒963-0531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1
株式会社 ソニー・エナジー・テック内 Fukushima, (JP)

(74) 代理人

弁理士 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.)

〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル
Tokyo, (JP)(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

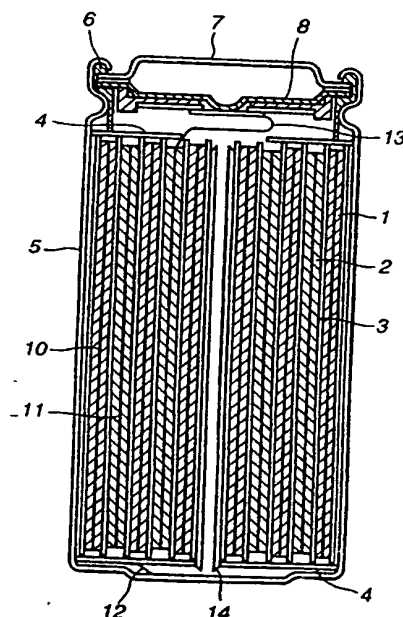
国際調査報告書

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 非水電解質二次電池

(57) Abstract

A blend of a fluoropolymer and an aromatic vinyl/conjugated diene polymer is used as a binder for a negative electrode powder to fabricate a nonaqueous electrolyte secondary battery. The fluoropolymer and the diene polymer are blended in such a proportion that the amount of the former is from 1 to 99 times by weight that of the latter. The binder is contained in an amount of 2 to 15 wt.% based on the negative electrode. The binder preferably contains a cellulose derivative as a thickener.



(57)要約

負極粉体用結着剤として、フッ素系ポリマーと芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーの配合体を用いて非水電解質二次電池を形成する。フッ素系ポリマーと芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーの重量配合比率は、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーに対してフッ素系ポリマーは1倍以上、99倍以下とする。また、負極に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上、15重量%以下とする。粉体用結着剤は、増粘剤としてセルロース誘導体を含んでいることが好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
HR キリシャ
HU クロアチア
ID ハンガリー
IE インドネシア
IL アイルランド
IN イスラエル
IS インド
IT アイランド
JP イタリア
KE 日本
KG ケニア
KP キルギスタン
KR 北朝鮮
KZ 韓国
LC カザフスタン
LI セントルシア
LI リヒテンシュタイン

LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レント
LT リトアニア
LU リルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール

SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ セウジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラビア
ZW ジンバブエ

明 細 書

非水電解質二次電池

技 術 分 野

本発明は、高容量で、且つ自己放電率の低い非水電解質二次電池に関するものである。

背 景 技 術

近年、ビデオカメラ等のポータブル機器の普及に伴い、使い捨ての一次電池に替わって繰り返し使用可能な二次電池に対する需要が高まってきている。現在使用されている二次電池の殆どは、アルカリ電解液を用いたニッケルカドミウム電池である。しかし、この電池の電圧は約 1.2 V であるため、電池のエネルギー密度を更に向上させることは困難である。また、常温での自己放電率が 1 ヶ月で 20 % 以上と高いという欠点がある。

そこで、電解液に非水溶媒を使用し、また、負極にリチウム等の軽金属を使用することによって電圧が 3 V 以上と高いため、高エネルギー密度を有し、しかも自己放電率の低い非水電解液二次電池が検討されてきた。しかしながら、このような二次電池では、負極に用いる金属リチウム等が充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長して正極と接触し、この結果、電池内部において短絡が生じ寿命が短いという欠点のため実用化が困難である。

このため、リチウム等を他の金属と合金化し、この合金を負極に使用するようにした非水電解液二次電池が検討された。しかしこの場合も、合金が充放電を繰り返すことで微細粒子となり、やはり寿命が短くなるという欠点がある。

また、上述した欠点を改善するために、例えば特開昭62-90863号公報に開示されているように、コークス等の炭素質材料を負極活物質として使用する非水電解液二次電池が提供されている。この二次電池は負極における上述したような欠点がないためサイクル寿命特性に優れている。また、正極活物質として本発明者等が特開昭63-135099号公報で提案したように Li_xMO_2 (Mは1種類以上の遷移金属を表し、また、xは0.05以上1.10以下である)を用いると、電池寿命が向上し、エネルギー密度の高い非水電解液二次電池を形成できることが示されている。

しかしながら、上述したような負極活物質に炭素材料を用いた構成の非水電解液二次電池においても、充電状態で外部短絡が生じると、高エネルギー密度であるゆえに急激に温度上昇が生じ、周囲の電気部品に好ましくないことがある。

さらに、負極活物質として炭素質材料を用いた非水電解液二次電池は、金属リチウム等を用いた電池に比べ、サイクル寿命、安全性に優れるものの、重負荷でのサイクル特性の向上が望まれている。

発 明 の 開 示

本発明は、不意な外部短絡においても、過度な温度上昇が生じることない非水電解質電池を提供しようとするものである。さらに、

本発明は、重負荷でもサイクル特性に優れる非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、炭素質材料、集電体、結着剤の3点から構成される電極において、結着剤として、フッ素系ポリマーと芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーとの配合体を用いることにより、外部短絡時の温度上昇を抑制することができることを見いだした。

すなわち、本発明に係る非水電解質二次電池は、負極の粉体用結着剤として、フッ素系ポリマーと芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーとの配合体を用いることを特徴とする。

本発明に係る非水電解質二次電池は、このように結着剤として、フッ素系ポリマーと芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーとの配合体を用いているので、電池容量を確保すると共に外部短絡時の電池の温度上昇を抑制することができる。

さらに、前記粉体用結着剤が、増粘剤としてセルロース誘導体を含有することにより、上記外部短絡時の電池の温度上昇の抑制とともに、重負荷でのサイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

図1は非水電解質二次電池の側面断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る非水電解質二次電池は、負極、正極、及び非水電解

質から構成される。

上記負極は、負極活物質、結着剤、集電体の3点から構成されるものである。

この負極活物質として用いる炭素質材料は特に限定はしないが、石油ピッチ、バインダーピッチ、高分子樹脂、グリーンコークス等の樹脂分を含んだものが適している。また、完全に炭素化した黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（石炭コークス、ピッチコークス、石油コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を不活性ガス気流中、或いは真空中で500℃以上の適当な温度で焼成したもの）、炭素繊維等と前記樹脂分を含んだピッチ類や、焼結性の高い樹脂、例えばフラン樹脂、ジビニルベンゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等を使用し、混合体を作成した後、焼成したものを使用することができる。

本発明は、上記負極の結着剤として、フッ素系ポリマーと、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーの配合体を用いることを特徴とする。

このように結着剤として、フッ素系ポリマーと、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーの配合体を用いることにより、電池容量を確保すると共に外部短絡時の電池の温度上昇を抑制することができる。これは、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーの高い接着性が温度上昇の抑制に寄与し、これをフッ素系ポリマーと混合することで容量が確保される。

ここで、フッ素系ポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム、4フッ化エチレン

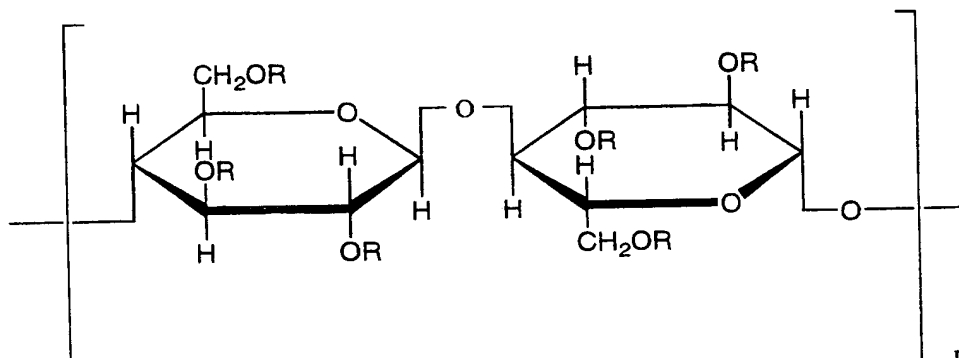
プロピレンゴム、フッ化シリコンゴム、4フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル樹脂（PFA）、4フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂（ETFE）、3フッ化塩化エチレン（PCTFE）、4フッ化エチレンー6フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）等のうちの1種以上を用いることができる。また、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーとしては、スチレンーブタジエン系ラテックス等が使用可能であり、通常のもの他、末端を水素化したもの、末端をカルボキシル基等で修飾したものでも同様の効果を上げることができる。

前記フッ素系ポリマーと、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーとの重量配合比率は、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーに対して、フッ素系ポリマーが1倍以上、99倍以下となるように設定することが好ましい。フッ素系ポリマーのみでは、短絡時の温度上昇を抑制することができない。一方、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーのみでは、電池容量が小さくなる。

また、負極に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下が好ましい。結着剤の含有量がこの範囲を外れると、電池容量が小さくなる。

さらに、前記粉体用結着剤は、増粘剤としてセルロース誘導体を含有することが好ましい。

セルロース誘導体は、下記の化学式で示されるもので、置換基Rの種類により種々のものが知られている。



但し、式中のRは、H、 CH_2COONa 、 CH_2COOLi 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{H}$ (mは1以上の整数)、 CH_2COOH のいずれか1種以上である。nは10～10000である。

本発明においては、上記セルロース誘導体として、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース (式中のRが CH_2COONa 、 CH_2COOLi)、カルボキシメチルエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース (式中のRが $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、ヒドロキシプロピルセルロース (式中のRが $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{H}$)、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が使用できる。

このように、結着剤に増粘剤としてセルロース誘導体を含有させることにより、外部短絡時の電池の温度上昇を抑制するとともに、重負荷でのサイクル特性を向上させることができる。これは、セルロース誘導体の高い保液性が寄与するものと思われる。

前記セルロース誘導体の負極総重量に対する比率は0.1重量%以上5重量%以下であることが好ましい。セルロース誘導体の含有量が0.1重量%より少ない場合には、重負荷でのサイクル特性を

向上させる効果が小さい。一方、セルロース誘導体の含有量が5重量%より多いと、その分活物質量が減少するため好ましくない。

一方、正極には、リチウム複合酸化物 Li_xMO_2 (但しMは一種類以上の遷移金属、好ましくはCo、Ni、Feの中の一つを表し、また、xは $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲にある。) を含んだ活物質が使用される。かかる活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ (但し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 < y < 1$) で表されるリチウム複合酸化物が挙げられる。また、 LiMn_2O_4 を用いることも可能である。

前記リチウム複合酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケル等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。尚、出発原料は炭酸塩に限定することなく、水酸化物、酸化物からも同様に合成が可能である。

非水電解質は、電解質を溶媒に溶解した非水電解液、これをゲル化剤によりゲル化したもの(ゲル電解質)、高分子材料を上記非水電解液で膨潤したもの(固体電解質)等、任意のものが使用可能である。

非水電解液は有機溶剤に電解質を溶解したものであれば従来から知られているものが何れも使用できる。従って有機溶剤としては例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピラン及びその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン

類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上を混合して使用する。

また、電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

ゲル電解質や固体電解質とする場合、ゲル化剤や高分子材料としては公知のものが適用可能である。例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。

これらの高分子の中で、特にポリアクリロニトリル系高分子(PAN系高分子と略す。)はその側鎖にCN基を有するため高い誘電率を示し、イオン導電率が高い高分子固体電解質を形成する。アクリロニトリルは各種の他のモノマーとの共重合が可能であり、例えばパーフルオロメタクリレート、各種(メタ)アクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸との共重合体を用いることが出来る。特に(メタ)アクリレートにおいて側鎖にエチレンオキシドや、プロピレンオキシド鎖を有するモノマーとの共重合体は好適である。

以下、本発明の効果を実証するためのサンプルを作製し、これを評価した。

サンプル1

まず、正極2を以下のように作製した。

正極化合物は、炭酸リチウム 0.5 モルと炭酸コバルト 1 モルとを混合し、900℃の空气中で5時間焼成することにより LiCoO_2 を得、さらにこの LiCoO_2 を粉砕することによって平均粒径 10 μm の粉体を得る。つぎに、この LiCoO_2 を正極活物質とし、 LiCoO_2 を 91 重量%、導電剤としてグラファイトを 6 重量%、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%を混合して正極合剤を作成し、これを N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。さらに、このスラリーを正極集電体である厚さ 20 μm のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成型し、その後、帯状の電極を作製した。

次に負極 1 を以下のように作製した。

負極活物質は出発原料に石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を 10~20% 導入（所謂、酸素架橋）した後、不活性ガス中 1000℃で焼成して得られたガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料を用いた。この炭素材料を 90 重量%と負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%の割合で混合して負極合剤を作製し、これを N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。その後、このペーストを負極集電体である厚さ 10 μm の銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成型し、その後、帯状の電極を作製した。

次いで図 1 に示すように、上述したようにして作製した負極 1 及び正極 2 を厚さ 25 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 3 を挟んで順次積層し、これをセンターピン 14 を中心にして多数回巻回して電極素子を作製した。

このようにして作製した電極素子を電池缶 5 内に収納し、電極素

子の上下両面には絶縁板 4 を配設する。絶縁テープを張った正極リード 1 3 を正極集電体 1 1 から導出して電池蓋 7 に導通する安全弁装置 8 に、また、負極リード 1 2 を負極集電体 1 0 から導出して電池缶 5 に溶接した。

この電池缶 5 の中に、炭酸プロピレンとジエチルカーボネートとの混合液に LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解した電解液を注入した。ついで、封口ガasket 6 を介して電池缶 5 をかしめることにより、安全弁装置 8、電池蓋 7 を固定し、直径 18 mm、高さ 65 mm 円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 2

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンに替わってスチレンーブタジエン系ラテックス（以下、SBR 系ラテックスと記す。）を用いたこと以外はサンプル 1 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 3

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 5.0 : 5.0 のものを用いたこと以外はサンプル 1 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 4

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 7.0 : 3.0 のものを用いたこと以外はサンプル 1 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 5

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 8.0 : 2.0 のものを用いたこと以外はサンプル 1 と同

様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 6

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が9.0 : 1.0のものを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 7

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が9.9 : 0.1のものを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 8

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0 : 5.0のものを用い、更に負極の結着剤含有量を1%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 9

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0 : 5.0のものを用い、更に負極の結着剤含有量を2%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 10

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0 : 5.0のものを用い、更に負極の結着剤含有量を5%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 11

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0 : 5.0のものを用い、更に負極の結着剤含有量を15%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 1 2

負極結着剤としてフッ素ゴム（フッ化ビニリデン・6フッ化プロピレン共重合体）とSBR系ラテックスの配合比が5.0 : 5.0のものを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 1 3

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（表中、CMCと記す。）を0.1重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 1 4

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを1.0重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 1 5

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを3.0重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 1 6

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを5.0重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 17

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを 10 重量%添加した以外はサンプル 1 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

サンプル 18

負極増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（表中、H E C と記す。）を 1.0 重量%添加した以外はサンプル 1 と同様にして円筒形非水電解質二次電池を作製した。

特性試験

上述のように作製したサンプル 1 ～ 12 の円筒形非水電解質二次電池について、下記の条件で充放電を行い、初期容量と充電状態での外部短絡による温度上昇を測定した。その結果を表 1 ～ 表 3 に示す。

また、上述のように作製したサンプル 1 及びサンプル 13 ～ サンプル 18 の円筒形非水電解質二次電池について、下記の条件で充放電を行い、100 サイクルまで試験を行った。そして、初期容量と初期容量に対する 100 サイクル目の容量維持率を測定した。この放電条件は 0.5 時間放電率に相当し、重負荷放電でのサイクル試験である。その結果を表 4 及び表 5 に示す。

条 件

充 電：4.2 V max. 1 A 定電流

(4.2 V まで定電流、4.2 V 到達後定電圧充電)

放 電：3.0 V cutoff 0.7 A 定電流

外部抵抗：20 mΩ

【表 1】

	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	短絡時の最高温度 (°C)
		PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル3	10	5.0	5.0	1349	69
サンプル4	10	7.0	3.0	1350	71
サンプル5	10	8.0	2.0	1352	70
サンプル6	10	9.0	1.0	1351	76
サンプル7	10	9.9	0.1	1351	83
サンプル1	10	10.0	0.0	1353	95
サンプル2	10	0.0	10.0	1206	66

【表 2】

	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	短絡時の最高温度 (°C)
		PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル9	2	5.0	5.0	1244	58
サンプル10	5	5.0	5.0	1327	68
サンプル3	10	5.0	5.0	1349	69
サンプル11	15	5.0	5.0	1311	67
サンプル8	1	5.0	5.0	673	40

【表 3】

	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比率 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	短絡時の最高温度 (°C)
		フッ素ゴ ム比率	SBR 比率		
サンプル12	10	5.0	5.0	1296	65

【表 4】

	CMC 含有量 (重量%)	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	容量保持率 (%)
			PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル3	0	10	5	5	1349	83
サンプル13	0.1	10	5	5	1350	85
サンプル14	1	10	5	5	1339	88
サンプル15	3	10	5	5	1321	87
サンプル16	5	10	5	5	1303	88
サンプル14	10	10	5	5	1227	87

【表 5】

	HEC 含有量 (重量%)	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	容量保持率 (%)
			PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル18	1	10	5	5	1336	88

表 1 より、負極に対する結着剤の含有量が 10 重量%のとき、結着剤を構成するポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 5 : 5 ~ 9.9 : 0.1 である電池 (サンプル 3 ~ サンプル 7) は、初期容量が 1349 ~ 1352 mAh と大きく、短絡時の最高温度が 69 ~ 83 °C と低く結着剤の構成として好適である。一方、結着剤がポリフッ化ビニリデンのみである電池 (サンプル 1) は、初期容量が 1353 mAh と大きい、短絡時の最高温度が 95 °C と高く不適である。また、結着剤が SBR 系ラテックスのみである電池 (サンプル 2) は、短絡時の最高温度が 66 °C と低い、初期容量が 1206 mAh と小さく不適である。

また、表 2 より、ポリフッ化ビニリデンと SBR 系ラテックスの配合比が 5.0 : 5.0 のとき、負極に対する結着剤の含有量が 2 ~ 15 重量%である電池 (サンプル 3、サンプル 9 ~ サンプル 11) は、初期容量が 1244 ~ 1349 mAh と大きく、短絡時の最高温度が 58 ~ 69 °C と低く結着剤の構成として好適である。一方、結着剤の含有量が 1 重量%である電池 (サンプル 8) は、短絡時の最高温度が 40 °C と低い、初期容量が 673 mAh と小さく不適である。

また、表 3 より、結着剤として、フッ素ゴムと SBR 系ラテックス (配合比 5.0 : 5.0) を用いた電池 (サンプル 12) も、初期容量が 1296 mAh と大きく、短絡時の最高温度が 65 °C と低く結着剤の構成として好適である。

また、表 4 より、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースが負極に対して、0.1 ~ 5 重量%添加された電池 (サンプル 13 ~ サンプル 16) は、初期容量が 1303 ~ 1350 mAh と大きく、

カルボキシメチルセルロースが添加されていない電池（サンプル 3）に比べ容量維持率が 85～88%と大きく重負荷でのサイクル特性が向上している。一方、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースが 10 重量%添加された電池（サンプル 17）は、その分活物質量が減少し初期容量が 1227 mAh と小さく不適である。

また、表 5 より、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースが 1.0 重量%添加された電池（サンプル 18）は、初期容量も 1336 mAh と大きく、容量維持率も 88%と大きく重負荷でのサイクル特性が向上している。

上記の結果より、本発明の構成によると容量を維持しながら短絡時の温度の上昇を抑制できることが明らかである。この理由としては、SBR 系ラテックスの高い接着性が温度上昇の抑制に寄与し、また、ポリフッ化ビニリデンと混合することで容量を確保できるためと推測される。

さらに、上記結着剤に増粘剤としてカルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体を添加することにより、重負荷でのサイクル特性を向上できることが明らかである。この理由としては、セルロース誘導体の高い保液性が寄与したものと推測される。

サンプル 19

本例は、負極に黒鉛を用いた実施例である。

すなわち、サンプル 1 の負極を人造黒鉛に変更し、サンプル 19 を作製した。

負極活物質は、ピッチコークスを 2800℃の温度にて処理した人造黒鉛を用いた。この人造黒鉛は、平均粒径：30 μm、Lc：

85、 $d_{002} : 3.336 \text{ \AA}$ の粒子であった。

この炭素材料を90重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン5重量%、SBR系ラテックス5重量%の割合で混合し、さらにCMC（カルボキシメチルセルロース）を1重量%添加して負極合剤を作成し、混合したものをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。

さらに、このスラリーを負極集電体である厚さ $10 \mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ローラープレスで圧縮成型を行った。その後、帯状の電極を作製した。

以上のように作製した帯状の負極を用い、炭酸エチレン：炭酸プロピレン：炭酸ジエチル：炭酸ジメチル=2：1：2：5にて混合した溶媒にLiPF₆を1.5モル／リットルの割合で溶解させたものを電解液として用い、他はサンプル1と同様にして直径18mm、高さ65mmの電池を作製した。

サンプル20

本例は、増粘添加剤としてヒドロキシプロピルセルロースを用いた実施例である。

増粘添加剤としてCMCの代わりにヒドロキシプロピルセルロースを用い、他はサンプル19と同様にして電池を作製した。

サンプル21

本例は、負極集電体として電解銅箔を用いた実施例である。

負極集電体として圧延銅箔の代わりに同じ厚さの電解銅箔を使用し、他はサンプル19と同様にして電池を作製した。

サンプル22

本例は、正極にニッケル系材料を用いた実施例である。

先ず、ニッケル系正極を次のようにして作製した。

正極化合物は、水酸化リチウム 1 モルと水酸化ニッケル 0.8 モルと水酸化コバルト 0.2 モルとを混合し、800℃で酸素雰囲気中、5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ をボールミルで粉碎し、平均粒径 10 μm の粉体を得た。

次に、この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 91 重量部と、導電剤としてのグラファイト 6 重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン 3 重量部とを混合し、これに N-メチル-2-ピロリドンを分散剤として加えてペーストを作成した。そして、このペーストを乾燥し、さらに、このスラリーを正極集電体である厚さ 20 μm のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型を行った。その後、帯状の電極を作成した。

負極は、サンプル 19 と同様にして作製し、サンプル 19 と同様の電池を作製した。

サンプル 23

本例は、SBR系ポリマーに別種樹脂分を添加したものをを用いた実施例である。

上記サンプル 19 の SBR 組成はスチレン：ブタジエン：その他樹脂成分 = 40：60：0 であったが、本例では、スチレン：ブタジエン：メタクリル酸メチル = 35：30：35 としたものを用い、他はサンプル 19 と同様にして電池を作製した。

サンプル 24

サンプル 19 の負極バインダーから CMC を除き、他はサンプル 19 と同様に電池を作製した。

特性試験

上述のように作製したサンプル 19～24 の円筒形非水電解質二次電池について、下記の条件で充放電を行い、100 サイクルまで試験を行った。そして、初期容量と初期容量に対する 100 サイクル目の容量維持率を測定した。結果を表 6 に示す。

条 件

充 電：4.2 Vmax. 1 A 定電流

(4.2 V まで定電流、4.2 V 到達後定電圧充電)

放 電：3.0 Vcutoff 3 A 定電流

【表 6】

	セルロース 誘導体 含有量 (重量%)	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比率 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	サイクル保持 率 $\frac{100\text{サイクル}}{\text{初期}}$
			PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル19	CMC 1%	10	5	5	1400	90
サンプル20	HPC 1%	10	5	5	1400	91
サンプル21	CMC 1%	10	5	5	1400	93
サンプル22	CMC 1%	10	5	5	1400	92
サンプル23	CMC 1%	10	5	5	1500	90
サンプル24	0%	10	5	5	1350	75

上記結果より、本発明の実施例に相当するサンプル 19～サンプル 23 は、充放電効率、サイクル特性のいずれもが優れていることがわかる。特に、CMC を加えていないサンプル 24 に比べて効率、サイクル特性の向上した理由として、CMC のような繊維状分子を添加することで、SBR と CMC が混在し、炭素表面の反応性を劣化させずに接着するためと考えられる。

なお、以上の実施例では、円筒形非水電解質二次電池を作成して、本発明を検証したが、角形の電池、或いは積層型、カード型の電池等、他の形状の電池に用いても同様の結果を得ることができる。

なお、フッ素系結着剤としてはその他にテフロン等を用いてもよい。

請 求 の 範 囲

- 1 負極の粉体用結着剤として、フッ素系ポリマーと芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーの配合体を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。
- 2 上記フッ素系ポリマーが、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
- 3 上記芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーがスチレンーブタジエン系ラテックスであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
- 4 前記フッ素系ポリマーと芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーとの重量配合比率は、芳香族ビニル・共役ジエン系ポリマーに対してフッ素系ポリマーが1倍以上99倍以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
- 5 負極総重量に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
- 6 前記粉体用結着剤は、増粘剤としてセルロース誘導体を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
- 7 負極総重量に対する前記セルロース誘導体の比率は0.1重量%以上5重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の非水電解質二次電池。
- 8 負極活物質として炭素質材料を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

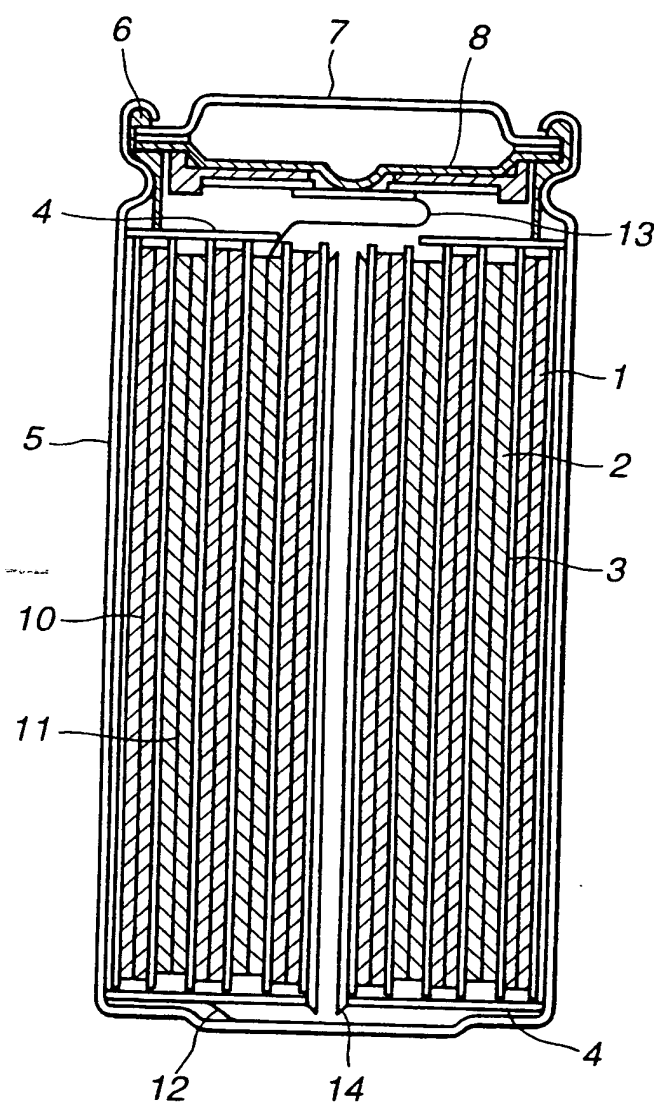
9 上記炭素質材料が難黒鉛化炭素材料であること特徴とする請求の範囲第8項記載の非水電解質二次電池。

10 上記炭素質材料が黒鉛であることを特徴とする請求の範囲第8項記載の非水電解質二次電池。

11 正極活物質として LiM_xO_2 (但し、Mは一種類以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。)を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/1

**FIG.1**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01M4/62, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 54-103513, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August, 1979 (15. 08. 79) (Family: none)	1-11
A	JP, 4-342966, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 30 November, 1992 (30. 11. 92) (Family: none)	1-11
A	JP, 7-105935, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21. 04. 95) (Family: none)	1-11
A	JP, 7-335221, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 22 December, 1995 (22. 12. 95) (Family: none)	1-11
A	JP, 8-250122, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 27 September, 1996 (27. 09. 96) (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
2 November, 1998 (02. 11. 98)

Date of mailing of the international search report
10 November, 1998 (10. 11. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)